

Квадратичный эффект Штарка в фуллерене C_{60} при низкосимметричных ориентациях в поле

© А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: a.tuchin@bk.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2014 г.)

Представлены результаты численного моделирования влияния электрического поля напряженностью $E = 0-1 \text{ V/\AA}$ на электронную структуру нейтрального фуллерена C_{60} с учетом ориентационной деформации углеродного скелета при произвольных ориентациях в поле, включая низкосимметричные. Исследовано расщепление граничных t_{1u} - и h_u -уровней молекулы вследствие квадратичного эффекта Штарка. Установлены зависимости эффективной работы выхода электронов и энергетического зазора между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями от напряженности поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-02-31315 мол_а.

1. Введение

Управление свойствами углеродных наноматериалов и гибридных структур на их основе с помощью внешнего электрического поля определяет перспективы их применения в устройствах нано-, опто-, молекулярной, автоэмиссионной электроники и спинтроники [1–6]. Особый интерес вызывают исследования полевой модуляции электронной структуры фуллерена C_{60} ввиду высокой стабильности и симметрии усеченного икосаэдра I_h [7,8]. Отличительная особенность молекулы такой симметрии, не встречающаяся в системах более низкой симметрии, заключается в существовании в основном состоянии электронных оболочек с кратностью вырождения 4 и 5 [9]. Малые размеры и высокая степень кривизны поверхности фуллерена приводят к существованию сильных локальных электрических полей в структурах на основе фуллеренов при небольшом приложенном напряжении [10].

В электрическом поле происходит перераспределение заряда и поляризация фуллерена C_{60} [11,12]. Наиболее ярко влияние сильного электрического поля (напряженность $E > 0.01 \text{ V/\AA}$) на электронную структуру проявляется в эффекте Штарка. В работе [7] методом DFT (density functional theory) была исследована электронная структура фуллерена C_{60} в интервале $E = 0-1 \text{ V/\AA}$. Авторами установлено, что сильное поле понижает кратность вырождения уровней вследствие эффекта Штарка. Трехкратно вырожденный в основном состоянии фуллерена t_{1u} -уровень расщепляется на два. Пятикратно вырожденный h_u -уровень расщепляется на пять, три и два уровня в поле, параллельном оси симметрии второго (C_{2v}), третьего (C_{3v}) и пятого (C_{5v}) порядка молекулы. В расчетах не учитывалось изменение геометрии молекулы под действием электрического поля. Однако в работе Глухой [11] модифицированным методом сильной связи показано, что во внешнем электрическом

поле под действием пондеромоторных сил происходит ориентационная деформация углеродного скелета малых тубулярных кластеров и фуллеренов. В работе [8] методом DFT исследован эффект Штарка в фуллерене C_{60} с учетом ориентационной деформации углеродного скелета. Обнаружено квадратичное уменьшение энергетического зазора между низшей свободной (LUMO — lowest unoccupied molecular orbital) и высшей занятой (HOMO — highest occupied molecular orbital) молекулярными орбиталями в интервале полей $E = 0-1.2 \text{ V/\AA}$ при трех ориентациях молекулы: $E \parallel C_{2v}$, $E \parallel C_{3v}$ и $E \parallel C_{5v}$. В разрабатываемых полевых устройствах на основе фуллеренов и их кристаллических форм молекулы ориентированы не строго в одном направлении [5,13–16]. В [17] экспериментально показана возможность управления ориентацией фуллерена C_{60} , хемосорбированного на подложке Si, электрическим полем. Интервал напряженностей поля между зондом туннельного микроскопа и фуллереном, в котором происходит поворот молекулы, равен $E = 1.25-2.00 \text{ V/\AA}$. Поэтому актуальной является задача исследования электронной структуры фуллерена C_{60} при произвольных ориентациях молекулы в поле, включая низкосимметричные.

Целью настоящей работы является численное моделирование влияния сильного электрического поля E в интервале от 0 до 1 V/\AA на расщепление t_{1u} - и h_u -уровней нейтрального фуллерена C_{60} с учетом полевой деформации углеродного скелета.

2. Детали расчетов

Для моделирования электронной структуры как основного, так и возбужденных электрическими полями состояний фуллерена C_{60} широкое применение получил метод теории функционала плотности [4,18,19]. В работе использованы приближение локальной спиновой плотности (local spin density approximation — LSDA)

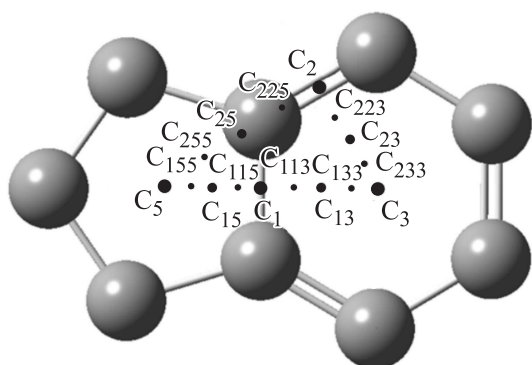


Рис. 1. Фрагмент поверхности фуллерена C_{60} . C_1 — центр одинарной связи, C_2 — центр двойной связи, C_3 — центр шестиугольника, C_5 — центр пятиугольника.

и валентно-расщепленный базис $3-21^*G$ с добавлением поляризационной функции. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian03 в Супервычислительном центре Воронежского государственного университета.

В икосаэдрической симметрии уровень фуллерена C_{60} с орбитальным квантовым числом $l = 5$ расщепляется на неприводимые представления $H_u + T_{1u} + T_{2u}$. Кратности вырождения соответствующих энергетических уровней 5, 3 и 3 [19,20]. В нейтральной молекуле нижний h_u -уровень полностью заполнен электронами и формирует HOMO, уровень t_{1u} — LUMO, уровень t_{2u} — LUMO+1.

Фуллерен C_{60} имеет шесть осей пятого порядка, десять третьего, пятнадцать второго и обладает инверсионной симметрией [9]. Исследование расщепления t_{1u} -

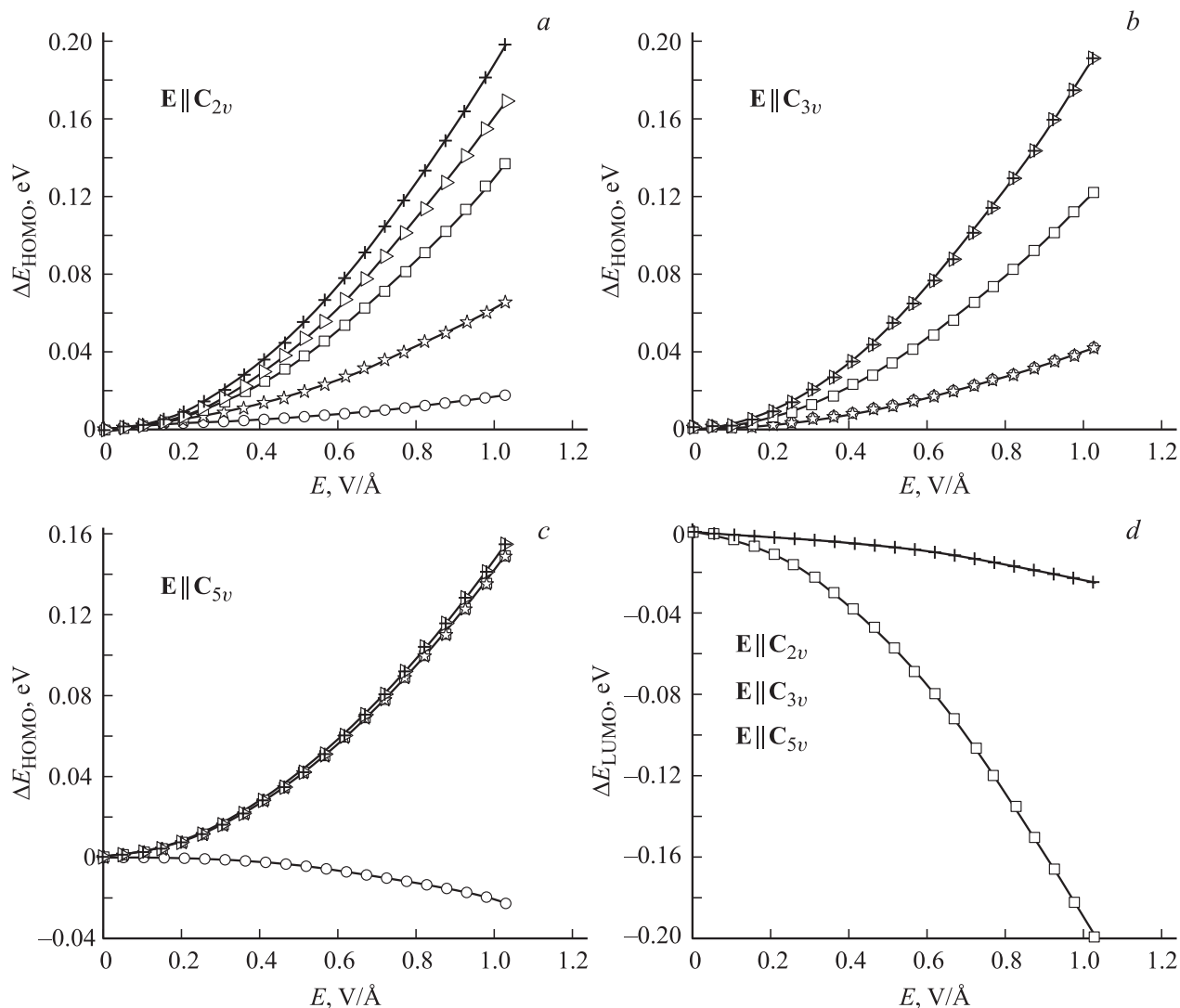


Рис. 2. Расщепление высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) относительно основного состояния нейтрального фуллерена C_{60} в интервале напряженностей электрических полей $E = 0-1 V/\text{\AA}$ при трех симметричных ориентациях молекулы: $E \parallel C_{2v}$ (a), $E \parallel C_{3v}$ (b) и $E \parallel C_{5v}$ (c). d — расщепление нижней свободной молекулярной орбитали (LUMO).

и h_u -уровней проводилось для симметричных и низкосимметричных ориентаций молекулы в поле. Элементарный фрагмент молекулярной поверхности фуллерена представлен на рис. 1. Точками обозначены выходы осей симметрии молекулы, параллельно которым было направлено электрическое поле. В интервале напряженностей $E = 0-1 \text{ V/\AA}$ проводилась оптимизация геометрии, затем рассчитывались энергии LUMO, HOMO, энергетический зазор между ними ($E_{\text{LUMO-HOMO}}$). Эффективная работа выхода определялась по формуле $W = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$.

3. Результаты расчетов

Для проверки применимости метода DFT LSDA [21,22] для расчета электронной структуры фуллеренов проведена оптимизация изолированной молекулы C_{60} в отсутствие внешних полей. Рассчитанные длины одинарной $R_{c-c} = 1.45 \text{ \AA}$ и двойной $R_{c=c} = 1.39 \text{ \AA}$ связей хорошо согласуются с литературными данными $R_{c-c} = 1.44 \text{ \AA}$ и $R_{c=c} = 1.39 \text{ \AA}$ [23]. Энергетический зазор $E_{\text{LUMO-HOMO}} = 1.83 \text{ eV}$, что соответствует интервалу значений $E_{\text{LUMO-HOMO}} = 1.658-2.723 \text{ eV}$, рассчитанных методом DFT [19]. Таким образом, метод DFT в приближении LSDA применим для расчетов электронной структуры основного состояния фуллерена C_{60} . Далее проводилась оптимизация молекулы во внешнем электрическом поле.

Зависимости расщепления t_{1u} - и h_u -уровней нейтрального фуллерена C_{60} в интервале напряженностей $E = 0-1 \text{ V/\AA}$ при трех симметричных ориентациях молекулы в поле ($E \parallel C_{2v}$, $E \parallel C_{3v}$ и $E \parallel C_{5v}$) с учетом ориентационной деформации углеродного скелета представлены на рис. 2. Независимо от ориентации молекулы в поле t_{1u} - и h_u -уровни вырождены при $E < 0.01 \text{ V/\AA}$. Зазор между граничными орбиталями не изменяется. Увеличение напряженности поля приводит к существенным изменениям в электронной структуре фуллерена: расщеплению t_{1u} - и h_u -уровней вследствие эффекта Штарка.

Расщепление h_u -уровня фуллерена C_{60} зависит от ориентации молекулы в поле. Полностью вырождение снимается при $E \parallel C_{2v}$ (рис. 2, a). Пять уровней дестабилизированы относительно основного состояния C_{60} на 18, 65, 138, 169 и 200 meV при $E = 1 \text{ V/\AA}$. В поле $E \parallel C_{3v}$ h_u -уровень расщепляется на три уровня, смещенных вверх по энергии на 35, 120 и 190 meV ($E = 1 \text{ V/\AA}$) (рис. 2, b). В работе [7] показано, что в поле $E \parallel C_{5v}$ h_u -уровень расщепляется на два. Однако из наших расчетов, учитывающих деформацию фуллерена в поле, следует, что происходит расщепление на три уровня. Два близко расположенных энергетических уровня смещены вверх на 142 и 150 meV, один уровень стабилизируется на 22 meV при $E = 1 \text{ V/\AA}$ (рис. 2, c). Трехкратно вырожденный в основном состоянии молекулы t_{1u} -уровень расщепляется на два при трех симметричных ориентациях

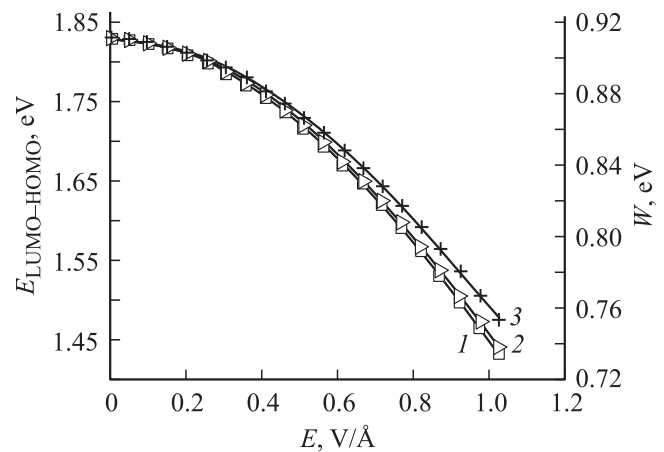


Рис. 3. Энергетический зазор между нижней свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями ($E_{\text{LUMO-HOMO}}$) и эффективная работа выхода электронов W фуллерена C_{60} в интервале напряженностей электрических полей $E = 0-1 \text{ V/\AA}$ при трех симметричных ориентациях молекулы: $E \parallel C_{2v}$ (1), $E \parallel C_{3v}$ (2) и $E \parallel C_{5v}$ (3).

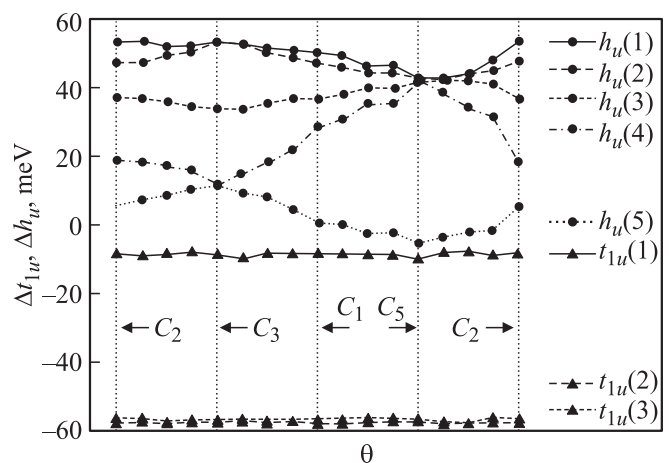


Рис. 4. Расщепление t_{1u} - и h_u -уровней нейтрального фуллерена C_{60} в зависимости от ориентации в поле напряженностью $E = 0.5 \text{ V/\AA}$. θ — угол между вектором напряженности E и осью C_{5v} молекулы. C_1, C_2, C_3, C_5 — то же, что на рис. 1.

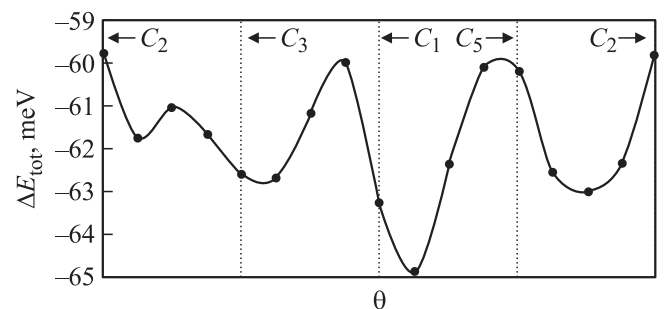


Рис. 5. Полная энергия фуллерена C_{60} в зависимости от ориентации в поле напряженностью $E = 0.5 \text{ V/\AA}$ относительно невозбужденного состояния молекулы. C_1, C_2, C_3, C_5 — то же, что на рис. 1.

циях молекулы в поле (рис. 2, *d*). Поле напряженностью $E = 1 \text{ V/\AA}$ стабилизирует расщепленные уровни на 22 и 200 meV. Квадратичное сближение граничных орбиталей уменьшает энергетический зазор между ними и эффективную работу выхода электронов (рис. 3).

Рассмотрим расщепление граничных орбиталей фуллерена C_{60} в зависимости от ориентации в поле при фиксированной напряженности $E = 0.5 \text{ V/\AA}$ (рис. 4). При низкосимметричных ориентациях h_u -уровень расщепляется на пять уровней, энергии которых зависят от ориентации молекулы в поле. Расщепление t_{1u} -уровня не зависит от ориентации фуллерена в поле.

На рис. 5 представлена зависимость полной энергии фуллерена C_{60} от ориентации в поле относительно невозбужденного состояния. Энергетически выгодной является низкосимметричная ориентация в поле, соответствующая точке C_{115} на рис. 1. Ближайшими локальными минимумами являются ориентации, соответствующие точкам C_3 , C_{133} и C_{25} (рис. 1).

4. Заключение

Внешнее электрическое поле напряженностью $E > 0.01 \text{ V/\AA}$ приводит к существенным изменениям в электронной структуре фуллерена C_{60} , сопровождающимся расщеплением t_{1u} - и h_u -уровней, что может служить критерием сильного поля. Трехкратно вырожденный в основном состоянии t_{1u} -уровень независимо от ориентации молекулы в поле расщепляется на два вследствие квадратичного эффекта Штарка. Поле $E \parallel C_{3v}$ и $E \parallel C_5$ расщепляет h_u -уровень на три. Вырождение полностью снимается при низкосимметричных ориентациях фуллерена в поле и при $E \parallel C_{2v}$. Расщепление граничных орбиталей приводит к квадратичному уменьшению энергетического зазора между ними и эффективной работы выхода электронов.

Список литературы

- [1] M.F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, J.B. Oostinga, A.F. Morpurgo, S. Tarucha. *Nature Nanotechnol.* **4**, 383 (2009).
- [2] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, F. Wang. *Nature* **459**, 820 (2009).
- [3] О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, Г.В. Торгашов, З.И. Буянова. *ФТТ* **52**, 1240 (2010).
- [4] A. Saffarzadeh, G. Kirzenow. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 173 101 (2013).
- [5] C.P. Huang, W.S. Su, C.C. Su, M.S. Ho. *RSC Adv.* **3**, 9234 (2013).
- [6] C.P. Huang, C.C. Su, W.C. Su, C.F. Hsu, M.S. Ho. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 061 908 (2010).
- [7] S. Wehrli, E. Koch, M. Sigrist. *Phys. Rev B* **68**, 115412 (2003).
- [8] А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов. *Нано- и микросистемная техника* **4**, 19 (2013).
- [9] А.В. Николаев, Б.Н. Плахутин. *Успехи химии* **79**, 803 (2010).
- [10] M.E. Lin, R.P. Andres, R. Reifenberger, D.R. Huffman. *Phys. Rev. B* **47**, 7546 (1993).
- [11] О.Е. Глухова. *Нано- и микросистемная техника* **7**, 8 (2008).
- [12] А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая. *Конденсированные среды и межфазные границы* **12**, 168 (2010).
- [13] S. Wehrli, D. Poilblanc, M. Rice, M. Sigrist. *AIP Conf. Proc.* **633**, 213 (2002).
- [14] Е.А. Голубев. *ФТТ* **55**, 995 (2013).
- [15] С.Ш. Рехвишвили. *ФТТ* **55**, 1422 (2013).
- [16] R. Fasel, P. Aebi, R.G. Agostino, D. Naumovic, J. Osterwalder, A. Santaniello, L. Schlapbach. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 4733 (1996).
- [17] L. Liu, S. Liu, X. Chen, C. Li, J. Ling, X. Liu, Y. Cai, L. Wang. *Sci. Rep.* **3**, 3062 (2013).
- [18] I.V. Kuvychko, N.B. Shustova, S.M. Avdoshenko, A.A. Popov, S.H. Strauss, O.V. Boltalina. *Chem. Eur. J.* **17**, 8799 (2011).
- [19] S.M. Lee, R.J. Nicholls, D. Nguyen-Manh, D.G. Pettifor, G.A.D. Briggs, S. Lazar, D.A. Pankhurst, D.J.H. Cockayne. *Chem. Phys. Lett.* **404**, 206 (2005).
- [20] M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J.F. Armbruster, T.R. Cummins, H.A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt, E. Sohmen. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 8219 (1995).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [22] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [23] Т.Л. Макарова. *ФТП* **35**, 257 (2001).